

Fotosynteesin elektroninsiirtoketjun sovellukset energiantuotannossa

Iida-Maria Rantanen

LuK-tutkielma

Biologian tutkinto-ohjelma

Oulun yliopisto

Tammikuu 2021

Sisällys

1. Tiivistelmä.....	2
2. Johdanto	3
3. Fotosynteesi	4
3.1. Fotosynteesikoneisto.....	4
3.2. Fotosysteemi II	5
3.3. Fotosysteemi I	6
3.4. Elektroninsiirtoketju	7
4. Sähkön tuottaminen suoraan fotosynteesillä	8
4.1. DSSC-laite.....	8
4.2. DSSC-laitteen osien parantamismahdollisuudet	10
4.2.1. Pigmenttikompleksien parannus	10
4.2.2. Puolijohteen materiaali ja muoto.....	11
4.2.3. Elektrodiin materiaali	13
4.2.4. Hapetus-pelkistys-välittäjä	13
5. Vedyn tuottaminen fotosynteesillä	14
5.1. Suora biofotolyysi	14
5.2. Vedyn tuotantoon vaikuttavat tekijät	15
5.2.1 Käytetty mikro-organismikanta	15
5.2.2. Fotobioreaktorit	16
5.2.3. Ravinteet.....	16
6. Johtopäätökset ja pohdinta	17
6.1. DSSC-laitteen optimointi	17
6.2. Biofotolyysin optimointi	17
6.3. Kaupallinen käyttö.....	18
7. Lähdeluettelo.....	19

1. Tiivistelmä

Fotosynteesissä hiilidioksidi ja vesi syntetisoidaan auringon energialla hiilihydraateiksi.

Fotosynteesin reaktiot voidaan jaotella elektroninsiirtoketjuun ja Calvinin kiertoon.

Elektroninsiirtoketju alkaa, kun saapuvat fotonit virittävät valon vastaanottajamolekyylit. Ketjussa kuljetettavat elektronit on saatu hajottamalla vesimolekyylit hapeksi ja vedyksi. Elektronit siirtyvät elektroninvälittäjältä toiselle ja lopputuotteina saadaan adenosiinitrifosfaattia (ATP) ja nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaattia ja vetyä (NADH). Näiden avulla Calvinin kierrossa hiilidioksidista muodostuu glukoosia.

Fotosynteesin elektroninsiirtoketjua voidaan hyödyntää energiantuotannossa. Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi on siirryttävä uusiutuviin polttoaineisiin. Fotosynteesi tarjoaa hiilineutraalin ja vaarattoman tavan tuottaa energiaa. Elektroninsiirtoketjusta voidaan saada sähköenergiaa DSSC-laitteen avulla. Elektroninsiirtoketjua voidaan myös käyttää biofotolyysissä eli veden hajottamiseen hapeksi ja vedyksi. Vety on hiilineutraali polttoaine.

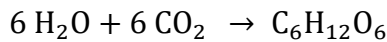
Tässä LuK-tutkielmassa selvitettiin molempien energiantuottomenetelmien toimintaa, menetelmien optimointia ja kaupallisia sovelluksia. DSSC-laitteen toimivuus riippuu kaikista sen osista, joten laitteen optimoinnissa pitää ottaa huomioon eri osien yhteensopivuus. Biofotolyysi saadaan tuottamaan tehokkaimmin, jos yhteyttävällä organismilla on anaerobiset olosuhteet ja magnesiumin puutostila. Vedyn tuotantoa saadaan tehostettua myös muokkaamalla yhteyttävän organismin perimää genetiikan työkaluilla.

Kumpikaan energiantuottomenetelmistä ei ole vielä valmis kaupalliseen käyttöön. DSSC tulee todennäköisesti korvaamaan aurinkokennot. Biofotolyysi saadaan markkinoille mahdollisesti ennen DSSC:tä, sillä vetyä tuotetaan jo ei-biologisesti polttoaineeksi, joten sen kuljetukseen ja varastointiin tarvittava välineistö on olemassa. Molemmista menetelmistä tehdään jatkuvasti tutkimusta, sillä ne ovat lupaavia keinoja tuottaa hiilineutraalimpaa energiaa tulevaisuudessa.

2. Johdanto

Oksygeeninen fotosynteesi on prosessi, jossa auringon säteilyenergiaa hyödyntämällä vedestä ja hiilidioksidista syntetisoidaan hiilihydraatteja (kaava 1). Oksygeeninen fotosynteesi on yleisin fotosynteesin muoto ja niinpä sanalla ”fotosynteesi” tarkoitetaan usein juuri oksygeenistä fotosynteesiä.

Kaava 1, fotosynteesin reaktiokaavio



Fotosynteesi jaetaan kahteen osaan, valoreaktioihin ja Calvinin kiertoon. Valoreaktioissa vedestä vapautuu elektroneja ja valoenergian avulla tuotetaan adenosinitrifosfaattia (ATP) ja nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaattia ja vetyä (NADH). Calvinin kierrossa ATP:n ja NADH:n avulla tuotetaan hiilidioksidista glukoosia. Kasveilla fotosynteesin valoreaktiot tapahtuvat kloroplastien eli viherhiukkasten tylakoidikalvostolla. Tylakoidit muodostavat kimppuja, joita kutsutaan graanoiksi. Graanoja ympäröivässä nesteessä, stroomassa, tapahtuu Calvinin kierto. Kasvien lisäksi fotosynteesiin kykenevät levät, syanobakteerit, ja jotkin bakteerit (Mauseth, 2016).

Ilmastonmuutoksen hillitsemiseksi ihmiskunnan tulisi siirtyä fossiilisista polttoaineista uusiutuviin polttoaineisiin. Tehokkaampia uusiutuvan energian muotoja on kehitettävä. Eräs lupaava keino on fotosynteesin hyödyntäminen energiantuotannossa (Nagarajan ym., 2017).

Fotosynteesin avulla voidaan saada energiaa joko elektroninsiirtoketjusta eli valoreaktioista tai hiilensidonnasta eli Calvinin kierrosta. Elektroninsiirtoketjun energia on peräisin auringon energialla virittyneiden elektronien viritystilojen eroista, ja se muutetaan kemialliseksi energiaksi tai sähköksi. Lisäksi elektroninsiirtoketjun avulla voidaan tuottaa vetyä, jota voidaan jalostaa eteenpäin käytettävämpään energiamuotoon kuten polttoaineeksi (Nagarajan ym., 2017). Calvinin kierron energia saadaan elektroninsiirtoketjulta ja se muutetaan ihmisen toimesta usein helposti varastoivaan energiamuotoon, kuten bioetanoliksi (Chen ym., 2011).

Fotosynteesillä tuotettu energia on puhdasta ja uusiutuvaa energiaa. Muihin uusiutuvan energian muotoihin, kuten esimerkiksi tuuli- tai vesivoimaan verrattuna, fotosynteesillä tuotetun energian etuna on se, että se ei ole rajoittunut tiettyyn paikkaan. Fotosynteesillä tuotettu energia on vapaa myös geopoliittisista rajoitteista (Teodor ym., 2020). Fotosynteettisten organismien etuna on, että

ne ovat kehittäneet fotosynteesikoneistoaan 3,5 miljardia vuotta yhdessä auringon kanssa. Biologisten komponenttien yhdistäminen teollisiin komponentteihin on kannattavaa, sillä biologiset komponentit ovat halpoja, vaativat vähän energiaa ja ovat myrkyttömiä (Teodor & Bruce, 2020).

Vetyä käytetään jo polttoaineena, mutta se tuotetaan kemiallisin keinoin, jotka kuluttavat paljon fossiilisia polttoaineita. Biologisesti tuotettu vety on lupaava energianlähde. Sen polttamisesta syntyy vettä, joten se on hiilineutraalia. Vedyn energiatiheys on suuri, eli pienestä määrästä vetyä saadaan paljon energiaa (Nagarajan ym., 2017).

Tässä LuK-tutkielmassa keskitytään elektroninsiirtoketjusta saatavan energian tuotantoon ja tarkastellaan sähkön tuottamista DSSC-laitteella sekä vedyn tuottamista suoralla biofotolyysillä. Tutkielman tarkoituksena on selvittää pelkästään elektroninsiirtoketjusta saatavan energian tuotantomekanismeja ja mekanismien optimointia. Tutkimuskysymyksenä pohdin, onko fotosynteesin elektroninsiirtoketjusta mahdollista saada tuotettua energiaa kaupalliseen käyttöön.

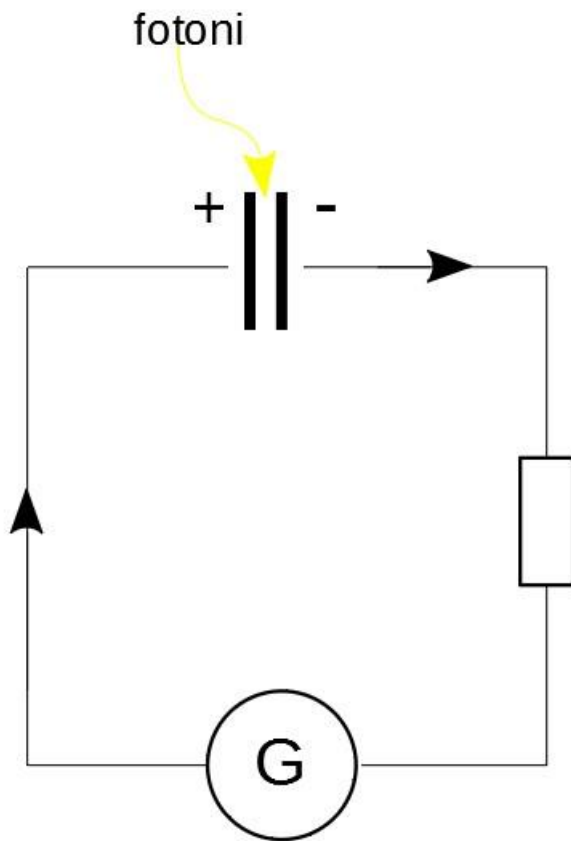
3. Fotosynteesi

3.1. Fotosynteesikoneisto

Kasvien fotosynteesikoneisto on kehittynyt yhteyttävien bakteereiden fotosynteesikoneistosta, joten perusmekanismit ovat erittäin samalaisia (Heldt & Piechulla, 2011). Kasvien ja syanobakteerien fotosynteesiä kutsutaan oksygeeniseksi fotosynteesiksi, sillä ne käyttävät reaktiossa vettä elektronien lähteenä. Veden halkaisemisesta saadut elektronit siirretään NADP⁺:lle auringonvalon viritysenergian avulla. Vedestä lähtöisin olevat protonit hyödynnetään luomalla protonigradientti tylakoidikalvoston yli, ja gradientin energialla syntetisoidaan adenosiinitrifosfaattia (ATP) (Heldt & Piechulla, 2011).

Yksinkertaisen fotosynteesikoneiston voi nähdä virtapiirinä (kuva 1). Klorofyllimolekyylit ja feofytiinimolekyylit vastaavat kondensaattorin levyjä, joiden välille luodaan jännite fotonien energialla. Jännite saa aikaan sähkövirran. Elektronit ohjataan vastukselle, mikä laskee virtapiirin kokonaisjännitettä. Vastuksena toimivat kinoni-molekyylit. Ne välttävät elektroneja eteenpäin, mutta niiden tuottaminen ja muokkaaminen kuluttaa energiaa. Energia poistuu virtapiiristä lämpönä. Vastuksen jälkeen virtapiirissä on generaattori, joka hyödyntää läpipäässyttä jännitettä

tuottaakseen kemiallista energiaa. Generaattorina toimii sytokromi c tai sytokromi b-kompleksi, joka tuottaa nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaatin ja vetyä (NADH) (Heldt & Piechulla, 2011).



Kuva 1, Fotosynteesikoneisto kuvattu virtapiirinä, mukailtu (Heldt & Piechulla, 2011)

3.2. Fotosysteemi II

Fotosysteemi II (lyhennettynä PSII) on suuri proteiininkompleksi, joka sijaitsee kloroplastin tylakoidikalvostolla (Shen, 2015). Syanobakteerien PSII koostuu 20 proteiinialayksiköstä, kuudesta klorofyllimolekyylisestä, kahdesta feofytiinistä, kahdesta plastokinonista, karotenoideista ja Mn_4CaO_5 -klusterista (Heldt & Piechulla, 2011). Se esiintyy yleensä dimeerinä ja sitä ympäröi valoa kaappaava antennikompleksi (Shen, 2015). Näistä kahdestakymmenestä alayksiköstä 17 ovat transmembraanisia proteiineja ja kolme muuta ovat perifeerisiä kalvoproteiineja.

Transmembraanisista proteiineista suurimpia ovat D1, D2, CP47 ja CP43. D1 ja D2 muodostavat yhteensä kymmenellä heliksillään PSII:n reaktiokeskuksen rakenteen (Shen, 2015). D1- ja D2 -proteiineihin ovat sitoutuneet transmembraaniset klorofylliproteiinit CP47 ja CP43, jotka sitoutuvat klorofyllimolekyyleihin ja toimivat valoa kaappavana antennikompleksina.

Reaktiokeskus on nimetty P680, sillä se voi käyttää näkyvän valon aallonpituuksia aina 680 nm asti (Heldt & Piechulla, 2011)

3.3. Fotosysteemi I

Fotosysteemi I (lyhennettynä PSI) on suuri proteiinikompleksi, joka sijaitsee kloroplastin tylakoidikalvostolla (Grotjohann & Fromme, 2013). Se katalysoi valoaktivoituvaa yksisuuntaista transmembraanista reaktiota plastosyaniinilta fotosynteettisen kalvoston läpi elektroninkuljettajamolekyylille ferredoksiinille. Reaktiossa elektroni virittyy korkeampaan energiatilaan absorboituaan fotonin ja sen jälkeen siirtyy jollekin läheiselle molekyylille, joka voi toimia elektronin vastaanottajana (Grotjohann & Fromme, 2013).

Fotosysteemi I:n yksi monomeeri koostuu 12 proteiinista ja 127 kofaktorista. Näistä proteiineista funktionaalisesti tärkeimmät ja suurimmat proteiinit fotosysteemi I:ssä ovat kaksi suurta proteiinialayksikköä PsaA ja PsB. Ne sisältävät elektroninsiirtoketjun kannalta tärkeimmät kofaktorit ja suurimman osan antenniklorofyllimolekyyleistä. PsaA ja PsB muodostavat kymmenen transmembraanista heliksiä, joista koostuu PSI:n ydin eli reaktiokeskus (Grotjohann & Fromme, 2013). Reaktiokeskusta kutsutaan myös nimellä P700, sillä se hyödyntää näkyvän valon aallonpituuksia 700 nm asti (Heldt & Piechulla, 2011)

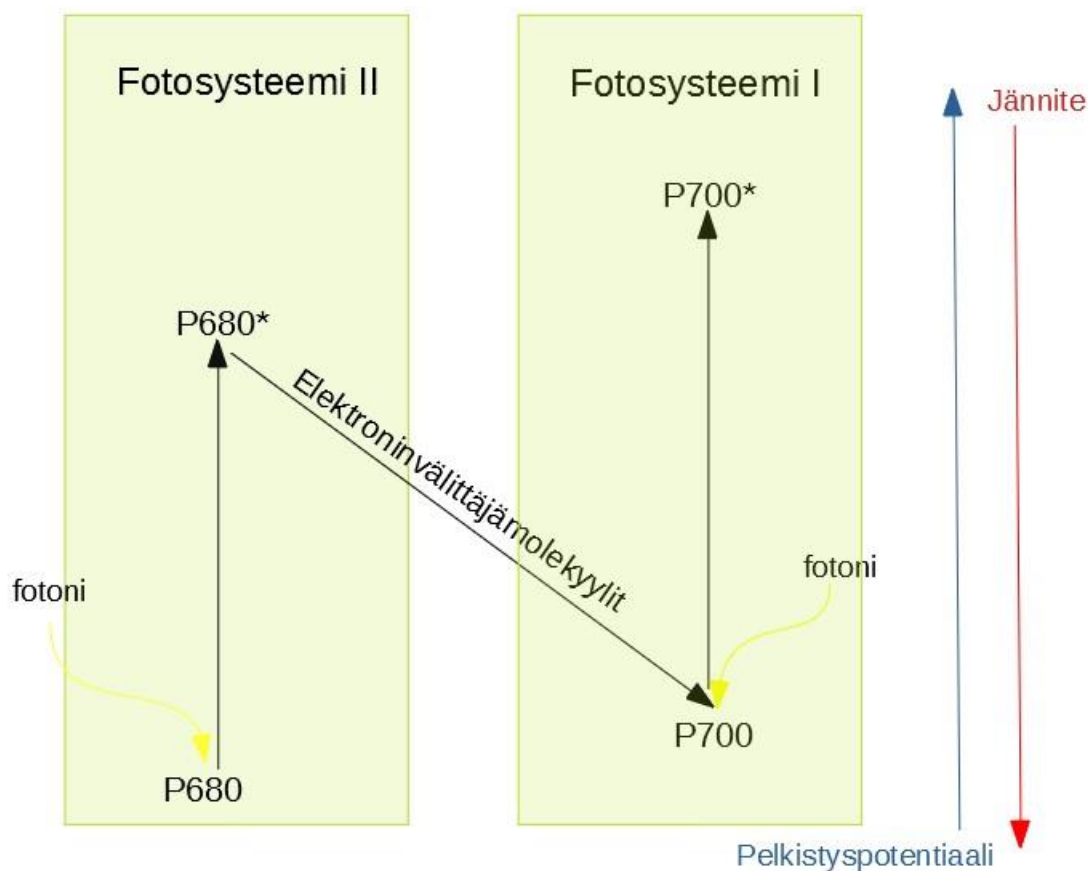
Kofaktoreita tarvitaan fotosysteemi I:ssä valon absorbaatioon, energian siirtämiseen ja elektronien kuljettamiseen (Grotjohann & Fromme, 2013). Fotosysteemi I:ssä kofaktoreita ovat klorofyllit, karotenoidit, kaksi fyllokinonia ja neljä Fe₄S₄-klusteria. Klorofyllimolekyylejä on 96, ja niiden tehtävänä on absorboida valoa, siirtää energiaa sekä katalysoida fotonien energiaa siirtävää reaktiota. Karotenoidit suojaavat PSI:tä valon aiheuttamilta vahingoilta sekä toimivat klorofyllien kanssa valoa kaappaavana antennikompleksina (Grotjohann & Fromme, 2013).

PSI:n rakenne on melko konservoitunut syanobakteerien ja korkeampien kasvien välillä (Grotjohann & Fromme, 2013). Suurimmat erot näkyvät antennikompleksin laidoilla. Syanobakteerien PSI:n antennikompleksin keskustassa on yhdessä monomeerissä 90 klorofylli-*a*-molekyylia ja 22 karotenoidia. Monomeerejä on yhteensä kolme, joten ne muodostavat trimeerin. Karotenoidit ovat levittyneet tasaisesti ympäri antennikompleksia ja ne auttavat fotonien kaappaamisessa. Kasveilla PSI on monomeeri, johon on liittynyt neljä antenniproteiinia. Proteiineja kutsutaan yhteisesti nimellä light harvesting complex, LHC. LHC:n antenniproteiinit ovat nimeltään

Lhca1, Lhca2, Lhca3 ja Lhca4. PSI:n ja LHC:n muodostamaan kompleksiin kuuluu yhteensä 173 klorofylliä (Grotjohann & Fromme, 2013).

3.4. Elektroninsiirtoketju

Fotosynteesin elektroninsiirtoketjua katalysoivat kaksi proteiinikompleksia, fotosysteemi II ja fotosysteemi I. (Grotjohann & Fromme, 2013) Nämä proteiinikompleksit toimivat sarjassa ja niiden välillä toimii välittäjänä sytokromi c_6 -proteiini (Grotjohann & Fromme, 2013). Kuvassa 2 on esitettyä yksinkertaistettu elektroninsiirtoketju.



Kuva 2, Elektroninsiirtoketju, mukailtu Heldt & Piechulla, (2011)

Fotosynteesin elektroninsiirtoketjun toiminta alkaa, kun valoa kaappaava antennikompleksi II (LHCII) vastaanottaa fotonin (Heldt & Piechulla, 2011). Fotonien energialla viritetään PSII:n reaktiokeskus P680. Elektronit elektroninsiirtoketjuun saadaan vesimolekyyliltä, joka hajotetaan hapeksi ja vedyksi. Elektronien kuljetuksessa vesimolekyyliltä klorofyllimolekyylille auttavat Mn_4CaO_5 -klusterin mangaani-ionit sekä tyrosiini. Mn_4CaO_5 -klusteri estää reaktiivisten

happiradikaalien (ROS) synnyn ja syöttää elektronit PSII:n reaktiokeskukselle tyrosiinin kautta. Reaktiokeskuksen klorofyllimolekyylit toimivat vahvana hapettimena ja pystyvät vetämään tyrosiiniltä elektroneja. Reaktiokeskus (P680) virittyy, jolloin sitä merkitään P680*. Seuraavaksi elektroni luovutetaan feofytiinille ja feofytiiniltä tiukasti sitoutuneelle plastokinonille (Q_A). Ne muodostavat yhdessä semikinoniradikaalin. Elektroni siirretään löysästi sitoutuneelle plastokinonille (Q_B), joka vastaanottaa kaksi elektronia ja kaksi protonia ja muodostaa plastohydrokinonin (PQH_2). Plastohydrokinoni vapautetaan fotosysteemi II:stä ja se luovuttaa elektroninsa sytokromi- b_6f -kompleksille. Sytokromi- b_6f luovuttaa elektronit plastosyaanille, joka pelkistyy (Heldt & Piechulla, 2011).

Elektroninsiirtoketju jatkuu, kun pelkistetty plastosyaani tuo elektronin fotosysteemi II:lta (Heldt & Piechulla, 2011). Tylakoidikalvostolla fotosysteemi I:n reaktiokeskuksessa oleva P700-klorofyllimolekyylillä ottaa elektronin vastaan ja pelkistyy. Antennikompleksi I:n avulla kaapatun fotonin energia siirretään P700-klorofyllimolekyylille. P700 saavuttaa viritystilan, jolloin sitä merkitään P700*. Kvanttihyötysuhde (quantum efficiency, Q.E.), eli kuinka hyvin fotonien energia saadaan siirrettyä eteenpäin antennikompleksilta P700:lle, on huoneenlämmössä 99,9 % (Grotjohann & Fromme, 2013). Elektroninsiirtoketju jatkuu siirtämällä elektroni fyllokinoneille, ja niiltä rauta-pii-keskukselle, jota merkitään F_x (Heldt & Piechulla, 2011). Tältä keskukselta matka jatkuu kahdelle muulle rauta-pii-keskukselle, F_A :lle ja F_B :lle. Keskuksilta elektroni siirtyy PSI:hin sitoutuneelle ferredoksiinille, joka sijaitsee stroomassa. Sekä rauta-pii-keskukset, että ferredoksiini pystyvät kuljettamaan yhden elektronin kerrallaan. Ferredoksiini ja katalysaattorina toimiva ferredoksiini-NADP-reduktaasi pelkistävät $NADP^+$:n (nikotiiniamidiadeniinidinukleotidifosfaatin) NADPH:ksi (Grotjohann & Fromme, 2013).

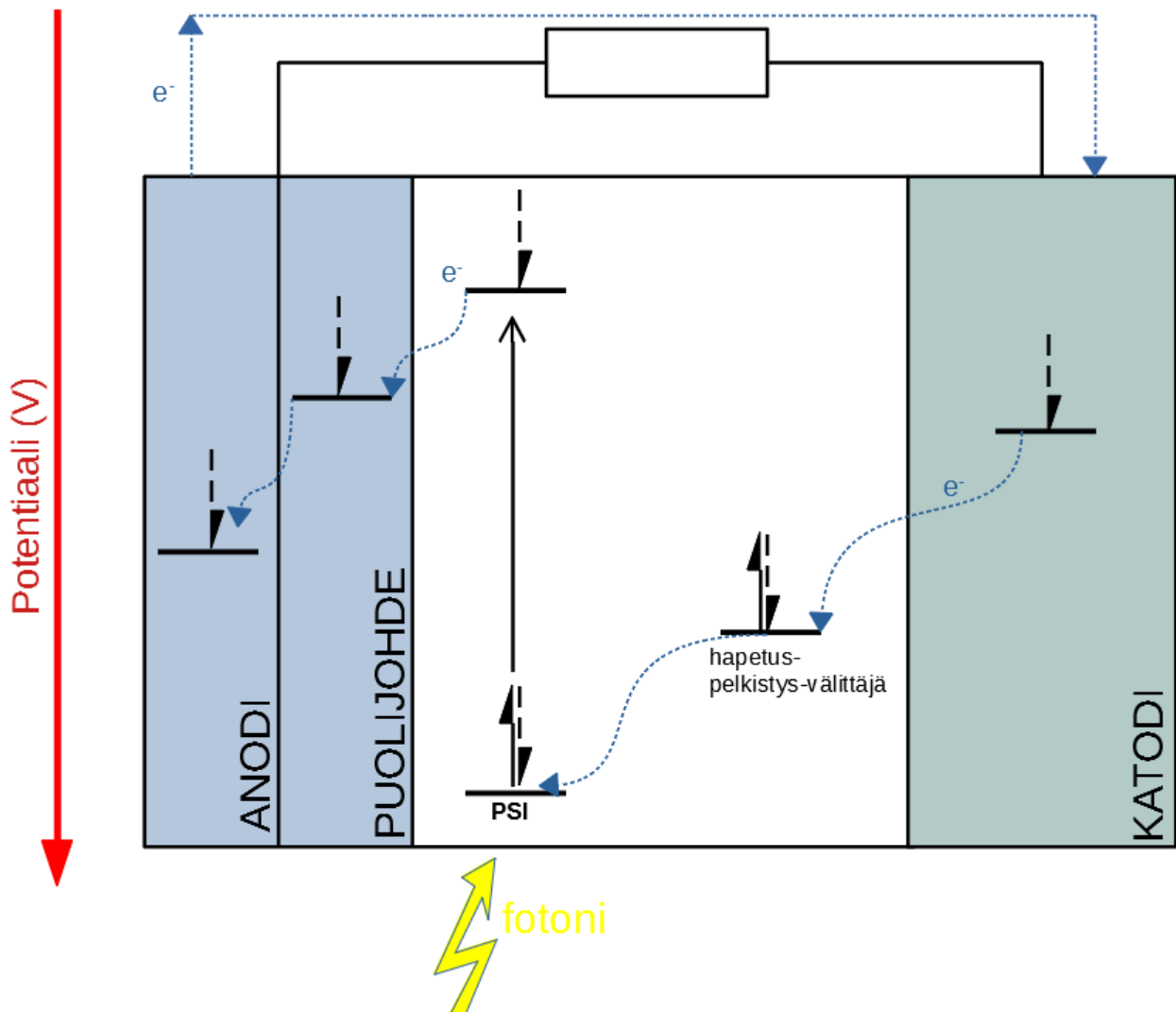
4. Sähkön tuottaminen suoraan fotosynteesillä

4.1. DSSC-laite

Laite, jolla voidaan tuottaa fotosysteemi I:sta suoraan sähkövirtaa, on nimeltään DSSC eli Dye-Sensitized Solar Cell (Teodor & Bruce, 2020). Biologiset DSSC:t koostuvat sekä teollisista että biologisista komponenteista. DSSC:n toiminta jäljittelee fotosynteesiä luomalla jännitteen vastaavalla tavalla (Teodor & Bruce, 2020).

Laitteen tärkeimmät osat ovat photosensitizer eli valon vastaanottaja, kaksi elektrodia, puolijohdevälittäjä ja hapetus-pelkistys-välittäjä. Valon vastaanottajana toimii useimmiten fotosysteemi I-molekyyli (PSI). Reaktiokeskuksena voidaan käyttää myös fotosysteemi II:tä tai bakteerien vastaavaa reaktiokeskusta. PSI:ä hyödynnetään usein, koska sillä on korkea sisäinen kvanttitehokkuus (IQE) eli kyky muuttaa absorboituneita fotoneita elektroneiksi. PSI löytyy useimmista fotosynteesiin kykenevistä organismeista, mutta DSSC:hen PSI valitaan yleensä termofiilisestä syanobakteerista (*Thermosynechococcus elongatus*). Tämän PSI-molekyylin etuna on sen hyvä lämmönsietokyky sekä sen muokattavuus genetiikan työkaluilla (Teodor & Bruce, 2020).

DSSC:n kytkentäkaavio on esitetty kuvassa 3. Laitteen toiminta alkaa, kun fotosysteemi I absorboi fotonin, ja fotonin energia virittää fotosysteemi I-molekyylin. Molekyylistä irtoaa virittynyt elektroni. Elektroni siirretään puolijohdevälittäjän kautta anodille. Anodilta elektronit siirretään eteenpäin lopulta katodille. Katodin ja anodin välissä voi olla jokin virtapiirin energiaa käyttävä osa, esimerkiksi lamppu tai moottori. Jotta virtapiiri ei olisi kertakäyttöinen, täytyy PSI pelkistää takaisin alkuperäiselle energiatasolle. Pelkistyksen tekee hapetus-pelkistys-välittäjä. Jotta virtapiiri olisi suljettu, täytyy hapetus-pelkistys-välittäjä pelkistää. Tämän pelkistyksen tekevät katodille saapuneet elektronit (Teodor & Bruce, 2020).



Kuva 3, DSSC:n kytkentäkaavio, mukailtu (Teodor & Bruce, 2020).

4.2. DSSC-laitteen osien parantamismahdollisuudet

DSSC:n optimointi on mahdollista usealla eri tavalla. On tärkeää saada laitteen biologiset ja epäorgaaniset osat toimimaan mahdollisimman hyvin yhteistyössä, sekä minimoida energiahukka.

4.2.1. Pigmenttikompleksien parannus

Fotosynteesissä valon absorbaatio alkaa, kun antennikompleksi kaappaa saapuvan fotonin.

Fotonia kuljetetaan eteenpäin pigmenttimolekyyliltä toiselle kohti reaktiokeskuksen klorofyllimolekyylä. PSI:n ongelma on fotosynteettisten pigmenttien, eli karotenoidien ja klorofyllien toiminta, sillä nämä molekyylit eivät absorboi valoa aallonpituuksilla 450–600 nm.

Ongelmaa kutsutaan nimellä ”green gap”. Luonnossa osa organismeista korjaa ongelman muiden molekyylien, kuten fykobilosomi-proteiinikompleksien avulla (Gordiichuk ym., 2016).

Teollisesti pigmenttikomplekseja voidaan parantaa väriaineilla. Väriaineet pystyvät vastaanottamaan valoa eri aallonpituuksilla kuin klorofyllimolekyylit. Tämä mahdollistaa suuremman määrän valoenergiaa virtapiirissä. Lupaava väriaine on punainen rodamiini. Rodamiini on yleisesti käytetty väriaine, ja se onkin hyvin tarjolla kaupallisesti, esimerkiksi nimikkeellä ATTO 590. Punaisten rodamiinien absorbtiospektrissä on korkea piikki aallonpituuksilla 500–600 nm, joten ne täydentävät erityisen hyvin klorofyllin absorptiospektriä. Väriaineen lisääminen PSI-molekyyliin ei vaikuta PSI:n rakenteeseen eikä toimivuuteen negatiivisesti, päinvastoin, sillä Gordiichuk ym. (2016) mukaan elektronien liike lisääntyi.

”Green gap” voidaan myös välttää korvaamalla fotosysteemi I:n antennikompleksi teollisilla kvanttipisteillä, joita käytetään jo biologiassa markkereina (Nabiev ym., 2010). Kvanttipisteet voivat absorboida fotoneita ja siirtää energiaa eteenpäin biologiselle reaktiokeskukselle. Kvanttipisteiden etuna on niiden hyvä kestävyys valon aiheuttamia vahinkoja vastaan. Lisäksi niiden absorptiospektriin on helppo vaikuttaa valitsemalla sellaisia kvanttipisteitä, joilla on halutun spektrin absorptiokyky. Kvanttipisteistä voi muodostaa useita päällekkäisiä kerroksia, jolloin absorption määrä kasvaa (Nabiev ym., 2010).

Fotosysteemi I:n valon absorptiota voidaan lisäksi tehostaa liittämällä PSI-kompleksi metalliseen nanomittakaavan partikkeliin (Carmeli ym., 2010). Paras tapa on muodostaa kompleksi, jossa yhteen PSI:in on liitetty kaksi nanopartikkelia. Nanopartikkelien käyttö tehostaa fotosysteemi I:n absorbanssia kaikilla sen absorboimilla aallonpituuksilla. Hyvä nanopartikkelien materiaali on kulta tai hopea (Carmeli ym., 2010).

4.2.2. Puolijohteen materiaali ja muoto

Puolijohdevälittäjän tärkein ominaisuus on sen kyky siirtää elektroneita mahdollisimman paljon ja tehokkaasti eteenpäin elektrodille energianhukka minimoiden (Teodor ym., 2020). Eräs käytetyimmistä materiaaleista on titaanidioksidi (TiO_2), sillä se on helposti saatava, kestävä ja myrkytön materiaali Teodor & Bruce, 2020). Titaanidioksidilevyjä voidaan muokata myös kolmiulotteisiksi rakenteiksi, mikä lisää huomattavasti elektronien vastaanottamiseen käytettävää pinta-alaa, sekä elektrolyyttiliuoksen kanssa tekemissä olevaa pinta-alaa. Kolmiulotteisia muotoja

ovat esimerkiksi nanomittakaavan partikkelit, pyramidit, putket, sauvat tai opaalin muotoiset rakenteet. Muita käytettyjä materiaaleja ovat muun muassa kulta, pii, sinkkioksidi (ZnO) grafeeni sekä hiiliestä muodostetut nanomittakaavan rakenteet (Teodor & Bruce, 2020).

Titaanidioksidia parempi materiaali puolijohdevälittäjälle on Ocakoglu ym. (2015) mukaan hematiitti ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Hematiitilla on titaanidioksidiin verrattuna parempi kyky johtaa sähköä ja se pystyy siirtämään elektroneja nopeammin eteenpäin, luoden samalla suuremman jännite-eron. Lisäksi elektronien siirto PSI:ltä hematiitille on termodynaamisesti tehokkaampaa kuin elektronien siirto PSI:ltä titaanidioksidille. Hematiitti pystyy absorboimaan valoa laajemmalla spektrillä kuin titaanidioksidi ja se on materiaalina kestävämpi valon aiheuttamaa kulumista eli fotokorroosiota vastaan. Hematiitti on myrkytön, edullinen ja helposti saatavilla oleva materiaali. Tutkimuksessa hematiitista tehty puolijohdevälittäjä oli kuusikymmentä kertaa tehokkaampi kuin titaanidioksidista tehty puolijohdevälittäjä. Lisäksi huomattiin, että optimaalinen pH PSI:n toiminnalle hematiitin kanssa oli 4. Tämä johtuu siitä, että hematiittipuolijohde on erittäin vahvasti positiivisesti varautunut, ja PSI-LHCl-kompleksin pinnan varaus vaihtelee ympäristön happamuuden mukaan. Kun ympäristön pH on 4, PSI-LHCl-kompleksin pelkistävä pää on negatiivinen. Tällöin kompleksin pelkistävä pää liittyy automaattisesti positiivisesti varautuneeseen puolijohteeseen. Titaanidioksidipuolijohde on negatiivisesti varautunut, joka rajoittaa sen tehokasta elektroninsiirtoa (Ocakoglu ym., 2015).

PSI on molekyyli, joka katalysoi elektronin siirtoa yksisuuntaisesti kalvoston ulkopuolelta strooman puolelle (Teodor & Bruce, 2020). Tämä tekee siitä vahvasti dipolisoituneen molekyylin. Virtapiirin tehokkuuden kannalta on tärkeää, että molekyyli saadaan asettumaan puolijohteelle oikein päin ja että PSI on tehty liikkumattomaksi eli immobilisoitu. Tämä onnistuu esimerkiksi itsestään kiinnittyvien yksikerroksisten molekyylien avulla (SAM, self-assembled monolayer) (Niroomand ym., 2018). SAM muodostetaan ohjaamalla kultaelektrodin pinnalle natrium-3-tioli-1-propaanisulfonaattia ja 2,2'-dimetyyli-4,4'-bipyridiinikationia, joista rakentuu itsestään kerros elektrodin pinnalle. SAM:n avulla PSI saadaan kiinnitettyä suoraan elektrodille, joka tehostaa elektronien liikettä virtapiirissä (Ciesielski ym., 2008). Toinen vaihtoehto on esimerkiksi lyhyiden, hyvän biokemiallisen affiniteetin omaavien, aminohappoketjujen liittäminen PSI:n strooman puoleiselle pinnalle. Aminohappoketjut voidaan optimoida puolijohteessa käytetylle metallioksidille sopivaksi, jolloin ne pystyvät kiinnittämään PSI:n lähes suoraan puolijohteen pintaan (Teodor & Bruce, 2020).

4.2.3. Elektrodien materiaali

Jotta DSSC toimisi mahdollisimman tehokkaasti, on tärkeää optimoida vuorovaikutusta PSI:n, puolijohteen, ja elektrodipinnan välillä. Elektrodeissa yleisimmin käytetty materiaali on lasi, joka on päällystetty indiumtinaoksidilla (ITO), fluorikyllästetyllä tinaoksidilla (FTO), tai kullalla. Näillä materiaaleilla on hyvä sähkönjohtokyky ja ne ovat biologisesti inerttejä. Lisäksi käytetyn materiaalin läpinäkyvyys mahdollistaa elektronien virittämisen fotonien energialla (Yamanoi ym., 2012).

Näiden lisäksi uusia mahdollisia elektrodimateriaaleja etsitään ja testataan. Hiilipohjaiset materiaalit tarjoavat kiinnostavan vaihtoehdon. Erityisesti grafeeni on lupaava materiaali sen läpinäkyvyyden, sähkönjohtokyvyn ja kestävyysden takia (Yamanoi ym., 2012).

Jo aikaisemmin mainitut SAM-puolijohteet toimivat indiumtinaoksidielektrodien (ITO) kanssa hyvin yhteistyössä. SAM-ITO-elektrodien optimointi on mahdollista. Esimerkiksi (Ciesielski ym., 2008) mukaan hopeasta valmistettujen nanomittakaavan pyramidien ja immobilisoitujen PSI-molekyylien liittäminen SAM-ITO-elektrodille kasvattaa sähkövirran määrän virtapiirissä yhdeksänkertaiseksi verrattuna SAM-ITO-PSI-elektrodiin.

Vaihtoehtoinen ratkaisu SAM:lle on elektrodin päällystäminen lehtikullalla, jossa on nanomittakaavan huokosia (NPGL, nanoporous gold leaf) (Dervishogullari ym., 2018). Huokokset vastaavat solukalvon huokosia. NPGL muodostaa elektrodin pintaan kolmiulotteisia rakenteita, jotka kasvattavat elektrodin pinta-alaa mahdollistaen enemmän paikkoja PSI-molekyylien kiinnittymiseen. Tämä kasvattaa sähkövirtaa virtapiirissä (Bennett ym., 2016).

4.2.4. Hapetus-pelkistys-välittäjä

Hapetus-pelkistys-välittäjä (redox mediator) on tärkeässä osassa DSSC:n virtapiiriä. Kuten muitakin virtapiirin osia, hapetus-pelkistys-välittäjää voidaan optimoida. Hapetus-pelkistys-välittäjä voi olla joko nestemäisessä tai kiinteässä olomuodossa (Teodor & Bruce, 2020)..

Perinteisin nestemäinen hapetus-pelkistys-välittäjä on jodidi-trijodidi (I^-/I_3^-)-liuos. Se kuitenkin aiheuttaa korroosiota sekä metallille että proteiineille. Toinen yleinen hapetus-pelkistys-välittäjä on metyyliviologeeni (Dervishogullari ym., 2018). Sen hyvin tunnetut ominaisuudet helpottavat työskentelyä. Metyyliviologeeni on tehokas nestemäisessä muodossa. Sillä on sopiva hapetus-

pelkistys-potentiaali elektronien vastaanottamiseen (Bennett ym., 2016). Metyyliviologeeni on myrkyllinen aine, joten sen käyttämiseen liittyy riskejä. Lisäksi nestemäinen elektrokemiallinen pari, riippumatta siinä käytettävästä hapetus-pelkistys-välittäjästä, on hyvin vuotoherkkä ja parin elektrodit ovat alttiita korroosiolle (Bennett ym., 2016).

Polyviologeenien hapetus-pelkistys-potentiaali on hyvä, erityisesti verrattuna niiden monomeereihin kuten metyyliviologeeniin. Polyviologeeniä voidaan käyttää kiinteässä elektrolyytissä parissa (Bennett ym., 2016). Suuren molekyyli­massansa ansiosta polyviologeeniä saadaan muokattua tukeva levy. Polyviologeeni onkin metyyliviologeeniä parempi vaihtoehto kaupalliseen käyttöön. Polyviologeeniä käytettäessä sähkövirran tiheys on suurempi kuin metyyliviologeeniä käytettäessä. Kiinteän hapetus-pelkistys-välittäjän etuna on myös se että sähkövirran määrä ei riipu liuoksessa tapahtuvasta diffuusiosta. Tasainen sähkövirta saavutetaan nopeammin ja virta pysyy tasaisena pidempään, kuin nestemäisen hapetus-pelkistys-välittäjän kanssa. Polyviologeenien synteesi on helppoa ja edullista (Dervishogullari ym., 2018).

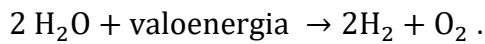
5. Vedy­n tuottaminen fotosynteesillä

Vetyä voi tuottaa biologisesti usealla eri tavalla (Mona ym., 2020). Suora biofotolyysi käyttää pelkästään elektroninsiirtoketjua. Epäsuora biofotolyysi käyttää sekä elektroninsiirtoketjua että Calvinin kiertoa. Lisäksi vetyä voidaan tuottaa pimeäkäymisellä ja valokäymisellä. Vetyä voivat tuottaa levät, bakteerit ja korkeammat kasvit (Mona ym., 2020).

Vety on loistava vaihtoehto polttoaineeksi. Sen lämpöarvo, eli paljonko aineen palamisessa vapautuu lämpöenergiaa aineen massayksikköä kohden, on 142 MJ/kg (Nagarajan ym., 2017). Tämä on erittäin korkea verrattuna nykyään käytettäviin polttoaineisiin. Lisäksi vetyä voidaan suoraan käyttää tehokkaaseen sähkön tuotantoon (Nagarajan ym., 2017). Vedy­n palamisreaktiossa syntyy vettä, eli vety on hiilineutraali polttoaine.

5.1. Suora biofotolyysi

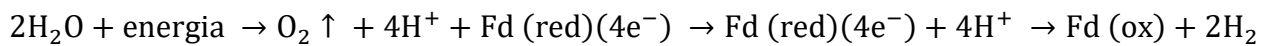
Suoralla biofotolyysillä voidaan tuottaa kemiallista energiaa auringon valoenergiasta (Mona ym., 2020). Tähän kykenevät fotoautotrofiset eukaryoottiset vihreät levät ja syanobakteerit. Suoran biofotolyysin kaava on:



Organismit tuottavat energiaa oksygeenisellä fotosynteesillä, jossa toimivat sekä PSI että PSII.

Absorboidulla valoenergialla pelkistetään vettä siirtämällä elektroneja ferredoksiinille.

Ferredoksiini luovuttaa elektroneja hydrogenaasi-entsyymille, joka katalysoi reaktiota, jossa vetyprotoni pelkistetään vedyksi. Alla oleva kaava kuvaa reaktiota (Mona ym., 2020).



Suorassa biofotolyysissä tärkeä entsyymi on hydrogenaasi (Nagarajan ym., 2017). Hydrogenaasi tarvitsee anaerobiset olosuhteet voidakseen tuottaa vetyä. Aitotumiasten hydrogenaasit voidaan kategorisoida kahteen ei-homologiseen ryhmään niiden metallialayksiköiden mukaan. Fe-Fe-hydrogenaasin aktiivisessa kohdassa on vain rauta-atomeja. Ni-Fe-hydrogenaasilla on aktiivisessa kohdassaan nikkeliä, rautaa ja joskus myös seleeniä. Nämä kaksi ryhmää eroavat toisistaan esimerkiksi molekulaarisen painon mukaan. Fe-Fe-hydrogenaasi on myös herkempi hapelle. Vihreiden yhteyttävien levien entsyymi on Fe-Fe-hydrogenaasi. Syanobakteerit käyttävät Ni-Fe-hydrogenaasia ja lisäksi myös nitrogenaasia. Nitrogenaasi tuottaa typpeä, sekä pieniä määriä vetyä. Vedyn tuotanto vie kuitenkin runsaasti energiaa (Nagarajan ym., 2017).

5.2. Vedyn tuotantoon vaikuttavat tekijät

Tärkein yksittäinen vedyn tuotantoon vaikuttava tekijä on valon intensiteetti. Käytettävien organismien, esimerkiksi mikrolevien, on saatava riittävän paljon valoa, jotta fotosynteesi onnistuu tehokkaasti. Toisaalta liiallinen valo on haitaksi, sillä PSII-molekyylit vahingoittuvat ja anaerobisessa tilassa olevat solut kuolevat, eli vedyn kokonaistuotanto laskee (Nagarajan ym., 2017). Myös monet muut seikat vaikuttavat vedyn tuotantoon.

5.2.1 Käytetty mikro-organismikanta

Vedyn tuotantoon käytetään pääosin vihreitä leviä. Leviä on helppo kasvattaa ja niiden kasvunopeuden kontrollointi on yksinkertaista. Lyhyt elinkierto mahdollistaa ympärivuotisen nopean kasvatuksen. Levät myös sopeutuvat helposti erilaisiin elinympäristöihin (Nagarajan ym., 2017). Käytettyjä sukuja ovat *Chlamydomonas*, *Scenedesmus*, *Chlorella* ja *Tetraspora*. Eniten tutkittu laji on *Chlamydomonas reinhardtii*. Sen rinnalle ovat nousemassa useat *Chlorella*-suvun lajit, kuten *C. fusca*, *C. pyrenoidosa*, *C. salina*, *C. sorokiniana* ja *C. vulgaris* (Mona ym., 2020).

Geenien muokkauksella voidaan vaikuttaa biofotolyysistä saatavan vedyn määrään. Torzillo ym., (2009) tutkivat *C. reinhardtii* villityyppejä sekä mutantteja, joiden D1-proteiiniin oli tehty kaksi aminohapposubstituutiota. D1-proteiini sijaitsee PSII:n reaktiokeskuksessa ja vaikuttaa elektroninsiirtoketjussa. Verrattuna villityyppiin, D1-mutantilla oli pienempi klorofyllipitoisuus, parempi kapasiteetti fotosynteesiin ja parempi kvanttitehokkuus. Lisäksi mutantti pystyi tuottamaan vetyä pidemmän ajan kuin villityyppi. Villityyppi tuotti vetyä 29 ml/l ja D1-mutantti n. 500 ml/l. Tärkein vaikuttava tekijä oli mutantin kyky pidempikestoiseen vedyn tuotantoon (285 h) verrattuna villityyppiin (98 h) (Torzillo ym., 2009)

5.2.2. Fotobioreaktorit

Fotobioreaktorit ovat käytetyn mikro-organismin kasvualustoja (Mona ym., 2020). Ne pyrkivät tarjoamaan mikro-organismille optimaaliset elinolot valon, hiilidioksidin ja ravinteiden suhteen. Fotobioreaktorit voidaan jakaa kahteen tyyppiin, avoimeen ja suljettuun systeemiin. Avoimia systeemejä ovat muun muassa avoin allas ja virtavesiallas. Avoimet systeemit ovat halpoja ja yksinkertaisia ylläpitää. Kääntöpuolena niissä on suuri kontaminaatoriski, optimiolosuhteiden ylläpidon vaikeus ja veden suuri haihtuvuus. Suljetut systeemit ovat avoimia systeemejä jopa kolme kertaa tehokkaampia. Suljettuja systeemejä ovat muun muassa vertikaaliset putkireaktorit, horisontaaliset putkireaktorit ja kulmaan käännetty putkireaktorit. Suljettujen bioreaktoreiden haasteena on kaasujen käsittely ja liiallisen hapen kertyminen. Fotobioreaktoreissa on tärkeää pitää huolta kasvatuliuoksen liikkeestä. Liuoksen tulisi olla liikkeessä, jotta levät eivät pääse muodostamaan suuria lauttoja, jotka estävät valon pääsyn alempiin kerroksiin (Mona ym., 2020).

5.2.3. Ravinteet

Oikeiden ravinteiden saanti on tärkeää käytetyn levän tai muun mikro-organismin hyvinvoinnin kannalta. Leväkasvustoja täytyy pitää juuri sopivassa stressitilassa, jossa ne tuottavat vetyä, mutta eivät kärsi liikaa tai kuole. Tämä onnistuu rajoittamalla makroravinteiden saantia, mikä saa aikaan hydrogenaasin toimintaan vaadittavat anaerobiset olosuhteet (Nagarajan ym., 2017).

Rikin puutostila on käytetyin menetelmä nestemäisissä *C. reinhardtii* viljelmissä. Rikin puutostila laskee fotosynteesin aktiivisuutta, sillä PSII- proteiinikompleksien määrä laskee. Jäljelle jäävät PSII:t toimivat elektronien luovuttajina hydrogenaasille (Volgusheva ym., 2015) Lisäksi rikin puutostila vähentää hiilen fiksaatiota ja lisää tärkkelyksen ja lipidien tuotantoa. Nämä kaikki olosuhteet nostavat vedyn tuotantoa (Nagarajan ym., 2017). Typen puute johtaa myös tärkkelyksen ja lipidien lisääntymiseen, mutta hyöty vedyn tuotannossa ei ole niin suuri kuin rikin

puutteella (Nagarajan ym., 2017). Magnesiumin puutetilalla voidaan myös lisätä vedyn tuotantoa (Volgusheva ym., 2015). Magnesium-molekyylit ovat tärkeä osa klorofylliä. Tämän takia magnesiumin puute laskee fotosynteesin aktiivisuutta ja vaikuttaa antennikomplekseihin. Lisäksi magnesiumin puute lisää tärkkelyksen kertymistä. Tutkimuksessa raportoitiin vedyn tuotannon kestoksi noin seitsemän päivää, mikä oli lähes kaksinkertainen aika verrattuna vedyn tuotantoon rikin puutteessa (Volgusheva ym., 2015).

6. Johtopäätökset ja pohdinta

6.1. DSSC-laitteen optimointi

DSSC-laitteessa jokaisen osan toimivuus riippuu kaikista muista. Tärkeintä on, että valon vastaanottaja, puolijohdevälittäjä, elektrodit ja hapetus-pelkistys-välittäjä toimivat yhteistyössä ja saavuttavat oikeat olosuhteet laitteen parhaimmalle mahdolliselle toiminnalle. Jokaisesta laitteen osasta on helppo erottaa paras yksittäinen vaihtoehto. Valon vastaanottajan eli tässä tapauksessa PSI-molekyylin tehoa voisi parantaa liittämällä siihen luonnollisia väriaineita kuten rodamiinia. Rodamiinilla voitaisiin korjata PSI:n ”green gap”-ongelmaa. Puolijohteen paras materiaali olisi hematiitti. Hematiitilla on loistava sähkönjohtokyky, se on kestävä ja myrkytön materiaali, ja siihen on helppo liittää PSI-molekyylit. Jos hematiitti valitaan puolijohdevälittäjäksi, elektrodi voitaisiin päällystää lehtikullalla, jossa on nanomittakaavan huokosia. Toinen vaihtoehto elektrodin materiaalille voisi olla grafeeni. Hapetus-pelkistys-välittäjänä voisi toimia polyviologeeni. Tärkeintä hapetus-pelkistys-välittäjän valinnassa on se, että laitteessa vallitseva pH on 4, mikä on hematiitille optimaalinen. DSSC:tä ei kuitenkaan ole testattu tällä yhdistelmällä, joten osien yhteensopivuudesta ja laitteen toimivuudesta ei ole varmuutta. DSSC-laitteen tutkimista ja kehittämistä jatketaan, sillä se on erinomainen tapa tuottaa sähköä. Tulevaisuudessa DSSC voisi jopa korvata nykyisin käytettävät kiteisestä piitstä valmistetut aurinkokennot, joiden valmistuksessa käytetään kalliita, harvinaisia ja vaikeasti kierrätettäviä metalleja (Teodor ym., 2020).

6.2. Biofotolyysin optimointi

Tärkein asia biofotolyysissä hyödynnettäessä on pitää huolta siitä, että vetyä tuottava entsyymi, hydrogenaasi, saa anaerobiset olosuhteet. Käytettävälle levälle tai muulle mikro-organismille on

tarjottava optimaaliset elinolosuhteet. Valon määrä täytyy olla riittävä, jotta biofotolyysi toimii tehokkaasti. Liiallinen valo on haitaksi. Ravinteiden määrää on kontrolloitava, jotta levät ovat stressitilassa. Magnesiumin puute on vedyn tuotannon kannalta paras. Levien elinolojen monitorointi ja vedyn talteenotto on helpompaa suljetulla bioreaktorilla. On kuitenkin pidettävä huolta siitä, että happi ei pääse kertymään bioreaktoriin. Levien perimää kannattaa muokata genetiikan työkaluilla vedyn tuotannon tehostamiseksi.

6.3. Kaupallinen käyttö

Energian tuotanto fotosynteesin elektroninsiirtoketjulla on vielä kehittämisvaiheessa. Vaikka laboratoriossa on saatu hyviä tuloksia sekä DSSC:n että biofotolyysin osalta, kaupallisia sovelluksia ei vielä ole. Luulen, että kun biofotolyysi saadaan tuottamaan vetyä tehokkaasti, se tulee markkinoille ennen DSSC:tä. Vetyä tuotetaan jo ei-biologisesti kaupalliseen käyttöön polttoaineeksi, joten sen varastointiin ja kuljetukseen on olemassa tarvittavat välineet. DSSC tulee varmasti myös tulevaisuudessa markkinoille aurinkokennojen korvaajana. Molemmista energiantuotannon metodeista tarvitaan vielä lisää tutkimusta, mutta ne ovat erittäin lupaavia keinoja hillitä ilmastonmuutosta tuottamalla hiilineutraalia energiaa.

7. Lähdeluettelo

- Bennett, T., Niroomand, H., Pamu, R., Ivanov, I., Mukherjee, D., & Khomami, B. (2016). Elucidating the role of methyl viologen as a scavenger of photoactivated electrons from photosystem I under aerobic and anaerobic conditions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(12), 8512–8521.
<https://doi.org/10.1039/c6cp00049e>
- Carmeli, I., Lieberman, I., Kravinsky, L., Fan, Z., Govorov, A. O., Markovich, G., & Richter, S. (2010). Broad Band Enhancement of Light Absorption in Photosystem I by Metal Nanoparticle Antennas. *Nano Letters*, 10(6), 2069–2074. <https://doi.org/10.1021/nl100254j>
- Chen, C.-Y., Yeh, K.-L., Aisyah, R., Lee, D.-J., & Chang, J.-S. (2011). Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. *Bioresource Technology*, 102(1), 71–81.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.159>
- Ciesielski, P. N., Hijazi, F. M., Scott, A. M., Faulkner, C. J., Beard, L., Emmett, K., Rosenthal, S. J., Cliffel, D., & Kane Jennings, G. (2010). Photosystem I – Based biohybrid photoelectrochemical cells. *Bioresource Technology*, 101(9), 3047–3053. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.045>
- Ciesielski, P. N., Scott, A. M., Faulkner, C. J., Berron, B. J., Cliffel, D. E., & Jennings, G. K. (2008). Functionalized Nanoporous Gold Leaf Electrode Films for the Immobilization of Photosystem I. *ACS Nano*, 2(12), 2465–2472. <https://doi.org/10.1021/nn800389k>
- Dervishogullari, D., Gizzie, E. A., Jennings, G. K., & Cliffel, D. E. (2018). Polyviologen as Electron Transport Material in Photosystem I-Based Biophotovoltaic Cells. *Langmuir*, 34(51), 15658–15664.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02967>
- Gordiichuk, P. I., Rimmerman, D., Paul, A., Gautier, D. A., Gruszka, A., Saller, M., de Vries, J. W., Wetzelaer, G.-J. A. H., Manca, M., Gomulya, W., Matmor, M., Gloukhikh, E., Loznik, M., Ashkenasy, N., Blom, P. W. M., Rögner, M., Loi, M. A., Richter, S., & Herrmann, A. (2015). Filling the Green Gap of a Megadalton Photosystem I Complex by Conjugation of Organic Dyes. *Bioconjugate Chemistry*, 27(1), 36–41.
<https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.5b00583>
- Grotjohann, I., & Fromme, P. (2013). Photosystem I. *Encyclopedia of Biological Chemistry*, 503–507.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-378630-2.00287-5>
- Heldt, H.-W., & Piechulla, B. (2011). Photosynthesis is an electron transport process. *Plant Biochemistry*, 65–112. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384986-1.00003-x>
- Mauseth, J. D. (2019). *Botany : an introduction to plant biology*. Jones & Bartlett Learning.

- Mona, S., Kumar, S. S., Kumar, V., Parveen, K., Saini, N., Deepak, B., & Pugazhendhi, A. (2020). Green technology for sustainable biohydrogen production (waste to energy): A review. *Science of the Total Environment*, 728, 138481. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138481>
- Nabiev, I., Rakovich, A., Sukhanova, A., Lukashev, E., Zagidullin, V., Pachenko, V., Rakovich, Y. P., Donegan, J. F., Rubin, A. B., & Govorov, A. O. (2010). Fluorescent Quantum Dots as Artificial Antennas for Enhanced Light Harvesting and Energy Transfer to Photosynthetic Reaction Centers. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(40), 7217–7221. <https://doi.org/10.1002/anie.201003067>
- Nagarajan, D., Lee, D.-J., Kondo, A., & Chang, J.-S. (2017). Recent insights into biohydrogen production by microalgae – From biophotolysis to dark fermentation. *Bioresource Technology*, 227, 373–387. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.12.104>
- Niroomand, H., Pamu, R., Mukherjee, D., & Khomami, B. (2018). Tuning the photocurrent generations from photosystem I assembled in tailored biotic-abiotic interfaces. *MRS Communications*, 8(3), 823–829. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.83>
- Ocakoglu, K., Krupnik, T., van den Bosch, B., Harputlu, E., Pia Gullo, M., David Janna Olmos, J., Yildirimcan, S., Gupta, R. K., Yakuphanoglu, F., Barbieri, A., Reek, J. N. H., & Kargul, J. (2015). Photosystem I-based Biophotovoltaics on Nanostructured Hematite. *Advanced Functional Materials*, 25(9), 1337–1337. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404503>
- Shen, J.-R. (2015). The Structure of Photosystem II and the Mechanism of Water Oxidation in Photosynthesis. *Annual Review of Plant Biology*, 66(1), 23–48. <https://doi.org/10.1146/annurev-arplant-050312-120129>
- Teodor, A. H., & Bruce, B. D. (2020). Putting Photosystem I to Work: Truly Green Energy. *Trends in Biotechnology*, 38(12), 1329–1342. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2020.04.004>
- Torzillo, G., Scoma, A., Faraloni, C., Ena, A., & Johanningmeier, U. (2009). Increased hydrogen photoproduction by means of a sulfur-deprived *Chlamydomonas reinhardtii* D1 protein mutant. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), 4529–4536. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.093>
- Volgusheva, A., Kukarskikh, G., Krendeleva, T., Rubin, A., & Mamedov, F. (2015). Hydrogen photoproduction in green algae *Chlamydomonas reinhardtii* under magnesium deprivation. *RSC Advances*, 5(8), 5633–5637. <https://doi.org/10.1039/c4ra12710b>

Yamanoi, Y., Terasaki, N., Miyachi, M., Inoue, Y., & Nishihara, H. (2012). Enhanced photocurrent production by photosystem I with modified viologen derivatives. *Thin Solid Films*, 520(16), 5123–5127.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2012.03.133>